

1/9/1

DIALOG(R) File 351:Derwent
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010996512

WPI Acc No: 1996-493461/199649

XRAM Acc No: C96-154177

Process for preparing crosslinkable urethane resin compsn. - comprises reacting a cpd. of active hydrogen atom-contg. functional gps., a long chain polyhydroxy cpd. and an organic polyisocyanate.

Patent Assignee: DAINIPPON INK & CHEM INC (DNIN); DAINIPPON INK KAGAKU KOGYO KK (DNIN)

Number of Countries: 002 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 8253545	A	19961001	JP 9554191	A	19950314	199649 B
TW 374787	A	19991121	TW 96111275	A	19960913	200041

Priority Applications (No Type Date): JP 9554191 A 19950314

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 8253545	A		C08G-018/32	
TW 374787	A		C08L-075/04	

Abstract (Basic): JP 8253545 A

A process for preparing a crosslinkable urethane resin comprises reaction of (A) a cpd. having two, active hydrogen atom- bearing functional gps. per mol and a hydrolysable silyl gp.; (B) a long chain polyhydroxy cpd.; and (C) an organic polyisocyanate, as essential raw material components. Also claimed is the prepn. process thereof comprising reaction of (A), (B) and (C), using together (D) a chain extender. Also claimed is a urethane resin compsn. contg. essentially a urethane resin having Mn 50000-500000 and a hydrolysable silyl gp. on the side chain in the silyl gp. content of 0.8-50 per mol., and an organic solvent, and opt. a condensn. catalyst.

USE - A urethane resin compsn. contg. crosslinkable polyurethane resin thus obtd. is used for applications of artificial and synthetic leathers, adhesives, sealing agents, coating agents, films, and sheets.

ADVANTAGE - This is a new crosslinking method which does not evolve highly toxic isocyanate cpd. Worker safety is improved. Firmly cured articles are obtd.

Dwg.0/0

Title Terms: PROCESS; PREPARATION; CROSSLINK; URETHANE; RESIN; COMPOSITION; COMPRISE; REACT; COMPOUND; ACTIVE; HYDROGEN; ATOM; CONTAIN; FUNCTION; GROUP; LONG; CHAIN; POLY; HYDROXY; COMPOUND; ORGANIC; POLY; ISOCYANATE

Derwent Class: A25; F08; G02; G03

International Patent Class (Main): C08G-018/32; C08L-075/04

International Patent Class (Additional): C08G-018/30; C08G-077/458;

C08L-083/10; D06N-003/14

File Segment: CPI

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-253545

(43) 公開日 平成8年(1996)10月1日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/32	N D S		C 0 8 G 18/32	N D S
18/30	N D Q		18/30	N D Q
77/458	N U M		77/458	N U M
C 0 8 L 83/10	L R M		C 0 8 L 83/10	L R M

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平7-54191

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(22) 出願日 平成7年(1995)3月14日

(72) 発明者 松本 泰宏

奈良県奈良市南城戸町58-3

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 架橋性ウレタン樹脂の製造方法および架橋性ウレタン樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 $N-\beta$ (アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシランに代表される活性水素原子を有する官能基を1分子あたり2個有しており、かつ、加水分解性シリル基を有する化合物 (A) と、長鎖のポリヒドロキシ化合物 (B) と有機ポリイソシアネート (C) とを反応。

【効果】 使用時に毒性の高いイソシアネート化合物を揮散させることなく、作業者の安全性に優れ、また、強固な架橋硬化物が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 活性水素原子を有する官能基を1分子あたり2個有しており、かつ、加水分解性シリル基を有する化合物(A)と、長鎖のポリヒドロキシ化合物(B)と有機ポリイソシアネート(C)とを必須の原料成分として反応させることを特徴とすることを特徴とする架橋性ウレタン樹脂の製造方法。

【請求項2】 活性水素原子を有する官能基を1分子あたり2個有しており、かつ、加水分解性シリル基を有する化合物(A)を、原料成分の合計重量に対して0.1 10 ~30重量%となる割合で用いて反応させる請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 更に、鎖伸長剤(D)を併用して反応を行なう請求項1または2記載の製造方法。

【請求項4】 反応温度が、30~250℃である請求項1、2または3の何れか1つに記載の製造方法。

【請求項5】 活性水素原子を有する官能基を1分子あたり2個有しており、かつ、加水分解性シリル基を有する化合物(A)が、アミノ基を1分子あたり2個有する加水分解性シリル基含有化合物である請求項1~4の何れか1つに記載の製造方法。 20

【請求項6】 長鎖のポリヒドロキシ化合物(B)が、ポリエステルポリオールまたはポリエーテルポリオールである請求項5記載の製造方法。

【請求項7】 側鎖に加水分解性シリル基を有するウレタン樹脂と有機溶剤とを必須成分とすることを特徴とする架橋性ウレタン樹脂組成物。

【請求項8】 ウレタン樹脂が、数平均分子量50,000~500,000である請求項7記載の組成物。

【請求項9】 ウレタン樹脂中の加水分解性シリル基の含有率が、ウレタン樹脂1分子あたり、平均0.8~50個である請求項7または8記載の組成物。 30

【請求項10】 更に、縮合用触媒を含有する請求項7、8または9記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、湿気により架橋反応を行い強固な硬化物となり得る新規なポリウレタン樹脂の製造方法及びそれを含有する架橋性ウレタン樹脂組成物に関するもので、人工皮革、合成皮革、接着剤、シーリング剤、コーティング剤、フィルム、シート等の用途に使用できるものである。

【0002】

【従来の技術】汎用樹脂であるポリウレタン樹脂は人工皮革、合成皮革、接着剤、シーリング剤、コーティング剤、フィルム、シート等の非常に幅広い用途に用いられている。これらの用途においては、使用時に架橋反応させる事により、その強度、接着力、耐久性、耐溶剤性を改良する試みがなされており、種々の架橋方法が提案されている。

【0003】具体的には、例えば、常法により得られるウレタン樹脂を、ウレタンプレポリマーとし、これに架橋剤としてポリイソシアネート化合物を併用して架橋反応を生じさせて硬化物を得る方法、及び、ウレタンプレポリマーの製造時に原料ポリイソシアネート化合物を大過剰に使用して反応を行い、ポリウレタン樹脂の両末端にイソシアネート基を残したプレポリマーにしておき、空気中の水分で架橋させる方法が挙げられる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記のポリイソシアネート化合物を架橋剤として使用する方法、或いは、ウレタンプレポリマー中にイソシアネート基を残存させる方法は、何れも組成物中に毒物であるイソシアネート化合物が残存するため、使用時において該化合物が揮散して、作業への安全性が確保できないという課題を有していた。

【0005】本発明が解決しようとする課題は、使用時に有害なイソシアネート化合物を揮散させることなく、かつ、優れた湿式架橋性を発現するウレタン樹脂、並びに、作業者の安全性に優れ、更に硬化性に優れて強固な架橋硬化物が得られる架橋性ウレタン樹脂組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、分子側鎖に加水分解性シリル基を導入したウレタン樹脂を、これを湿式成膜する事により加水分解性シリル基の加水分解反応と縮合反応による架橋により強固な網目構造を形成し、ウレタン樹脂の強度、接着力、耐久性、耐溶剤性耐熱トルエン性が著しく改良されることを発見し本発明を完成するに至った。

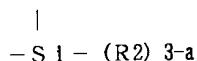
【0007】即ち、本発明は、活性水素原子を有する官能基を1分子あたり2個有し、かつ、加水分解性シリル基を有する化合物(A)と、長鎖のポリヒドロキシ化合物(B)と有機ポリイソシアネート(C)とを必須の原料成分として反応させることを特徴とすることを特徴とする架橋性ウレタン樹脂の製造方法、および、側鎖に加水分解性シリル基を有するウレタン樹脂と有機溶剤とを必須成分とすることを特徴とする架橋性ウレタン樹脂組成物に関する。 40

【0008】本発明に使用される化合物(A)としては、活性水素原子を有する官能基を1分子あたり2個有し、かつ、加水分解性シリル基を有するものであればよく、特に制限されるものではないが、例えば活性水素原子を有する官能基としては、アミノ基及び水酸基が挙げられる。中でも、イソシアネート基との反応性に優れる点からアミノ基が好ましい。一方、加水分解性シリル基とは、ハロシリル基、アルコキシシリル基、アシロキシシリル基、フェノキシシリル基、イミノオキシシリル基 50

またはアルケニルオキシシリル基などの如き、加水分解

され易いシリル基が挙げられるが、更に具体的には、下記一般式(1)で示されるものが挙げられる。

(R1) a



(ただし、式中のR1は、水素原子またはアルキル基、アリール基もしくはアラキル基なる一価の有機基を、R2は、ハロゲン原子またはアルコキシ基、アシロキシ基、フェノキシ基、イミノオキシ基もしくはアルケニルオキシ基を表し、また、aは0または1もしくは2なる整数を示す。)

【0010】この様な加水分解性シリル基の中でも特に、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、(メチル)ジメトキシシリル基、(メチル)ジエトキシシリル基が、架橋が容易に進行し易い点から好ましい。

【0011】化合物(A)は、上記した官能基を有する化合物であれば、その分子構造は特に制限されるものではないが、より具体的には、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β(ヒドロキシエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β(ヒドロキシエチル)γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-β(ヒドロキシエチル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-β(ヒドロキシエチル)γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン等があげられる。

【0012】上記した化合物(A)は、該化合物中に1分子あたり2個存在する活性水素原子を有する官能基と、後述するポリイソシアネート化合物(C)中のイソシアネート基とが反応して、ウレタン結合或いは尿素結合を形成し、最終的に得られるウレタン樹脂のポリマー側鎖に加水分解性シリル基を懸垂させた構造を形成する。

【0013】次に、本発明で用いる長鎖のポリヒドロキシ化合物(B)とは、特に限定されるものではないが、例えばポリエステル系ジオール若しくはポリエーテル系ジオール、またはこれらの混合物若しくは共重合物が挙げられる。

【0014】ポリエステル系ジオールとしては、例えばエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,8-オクタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、シクロヘキサ-1,4-ジオール、

*【0009】

【化1】

一般式(1)

シクロヘキサ-1,4-ジオールなどの1種または2種以上のジオールとコハク酸、マレイン酸、アジピン酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などのジカルボン酸の1種または2種以上との縮合物などが挙げられる。その他、前記したグリコール成分を開始剤とするγ-ブチロラクトン、ε-カプロラクトンなどの開環重合物も使用できる。

【0015】一方、ポリエーテル系ジオールとしては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,8-オクタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、シクロヘキサ-1,4-ジオール、シクロヘキサ-1,4-ジメタノール等のグリコール成分、或いは、前記ポリエステルポリオールを開始剤とするエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイドの単独あるいは2種以上の開環重合物、テトラヒドロフランの開環重合物等が挙げられる。又、これらポリエーテル系ジオールへのγ-ブチロラクトン、ε-カプロラクトンなどの開環付加重合物も使用できる。

【0016】更にまた、公知の多価アルコール、例えばジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジメチル-1,5-ペンタンジオール、ジメチル-1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、シクロヘキサ-1,4-ジオール、シクロヘキサ-1,4-ジメタノールなどとジアリールカーボネート、ジアルキルカーボネート、あるいはアルキレンカーボネートなどとの縮合によって得られるポリ(アルキレンカーボネート)ジオールも挙げられる。

【0017】これらの長鎖のポリヒドロキシ化合物(B)の中でも特に接着剤用途においては、その接着力が極めて良好である点からポリエステル系ジオールが好ましい。

【0018】上記した長鎖のポリヒドロキシ化合物(B)は、特にその分子量が特定されるものではないが、通常、分子量500~5,000であり、特に1,000~3,000であることが接着性が良好となる点から好ましい。

【0019】本発明の有機ポリイソシアネート(C)としては、特に限定されるものではないが、例えばフェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートやヘキサメチレンジイソシアネート、リンジイソシアネート、シクロヘキサレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどの脂肪族あるいは脂環族ジイソシアネート等が挙げられる。これらのなかでも特に接着力の点から芳香族ジイソシアネートが好ましく、また、耐久性、耐光性の点から脂肪族あるいは脂環族ジイソシアネートが好ましい。

【0020】本発明では、上記の(A)～(C)の各成分を反応させることにより目的とするウレタン樹脂を得ることができるが、更に上記の各原料成分に鎖伸長剤(D)を併用して反応させることができる。

【0021】鎖伸長剤(D)としては、例えばエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,8-オクタジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、シクロヘキサン-1,4-ジオール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノールなどのジオール類、エチレンジアミン、1,3-プロピレンジアミン、1,2-プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヒドラジン、ピペラジン、N,N'-ジアミノピペラジン、2-メチルピペラジン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、イソホロンジアミンなどのジアミン類の1種または2種以上の混合物が挙げられる。

【0022】上記各成分を反応させる際の使用割合は特に限定されるものではないが、活性水素原子を有する官能基を1分子あたり2個有しており、かつ、加水分解性シリル基を有する化合物(A)を、原料成分の合計重量に対して0.1～30重量%となる割合で用いて反応させることが架橋の程度が適切な範囲となり好ましい。

【0023】また、本発明においては、有機ポリイソシアネート(C)の使用量を、通常上記(A)、(B)および(D)の全活性水素を1当量とした際、0.9～1.1当量となる割合で用いることにより、イソシアネート化合物揮散に伴う安全性の改善効果が顕著なものとなる。

【0024】上記(A)、(C)及び(B)の各成分(必要に応じ更に(D)成分)は従来の公知の方法で反応させることができる。例えば、無溶剤または有機溶剤中で30～250℃の反応温度で行うのが好適である。

溶液反応の場合は、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、トルエン、テトラヒドロフラン、イソプロパノール、シクロヘキサノン、ジメチルホルムアミド(DMF)、セロソルブ、セロソルブアセテートなどの有機溶剤を反応の最初、反応の途中、反応の最後およびこれらの任意の段階で加えることができる。

【0025】ポリウレタン樹脂の製造に際しては、必要に応じて、モノアルコール、3官能以上のアルコール、有機モノアミン、3官能以上のアミン、有機モノイソシアネート、3官能以上のポリイソシアネートを使用してもよい。

【0026】また、この反応においては、必要ならば触媒及び安定剤を使用することができる。これらの触媒や安定剤は、任意の段階で加えることができる。

【0027】触媒としては、例えばトリエチルアミン、トリエチレンジアミン、モルホリンなどの含窒素化合物、酢酸カリウム、ステアリン酸亜鉛、オクチル酸錫などの金属塩、ジブチル錫ジラウレートなどの有機金属化合物などが挙げられる。

【0028】安定剤としては、置換ベンゾトリアゾール類などの紫外線に対する安定剤、フェノール誘導体などの熱酸化に対する安定剤などを加えることができる。

【0029】この様にして得られるポリウレタン樹脂は、特に制限されるものではなく、数平均分子量は通常5,000～500,000であるが、例えば接着剤用途においては流動性や接着強度の点から5,000～10,000であることが好ましく、また、人工皮革、合成皮革用途においては、不織布への含浸性並びに耐トルエン性の点から10,000～100,000であることが好ましい。

【0030】また、ウレタン樹脂の架橋反応を行なう加水分解性シリル基の含有量は特に制限されるものではないが、ウレタン樹脂中の加水分解性シリル基の含有率が、ウレタン樹脂1分子あたり、平均0.8～50個であることが、架橋の程度が適切な範囲となり好ましい。

【0031】本発明の架橋性ウレタン樹脂組成物は、上記した架橋性ウレタン樹脂と、有機溶媒とを必須の成分とするものであり、使用し得る有機溶剤は特に特定されるものではないが、湿式架橋を容易に進行させるためには、通常、水と可溶性である有機溶媒であることが好ましい。

【0032】この水と可溶性である有機溶媒としては、限定はしないが、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ホルミルモルホリン、ヘキサメチルフォスフォルアミド、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。これらの有機溶媒は、ウレタン化反応の最初に全量用いても、その一部を分割して反応の途中で用いても良いし、また、架橋性ウレタン樹脂の製造後に更に加えてもよい。

【0033】ポリウレタン樹脂溶液濃度としては、限定

はしないが、通常、15～40%が経済性及び作業性を考慮して適用される。更に、湿式成膜条件としては、限定はしないが、通常、水又は水とポリウレタン樹脂の溶媒との混合液を凝固液として、0～100℃、好ましくは室温～70℃でポリマー溶液塗布層を、所定時間凝固液中に浸漬して成膜させられる。この凝固浴中の溶媒濃度は、高ければ高い程凝固処理後のポリウレタン樹脂溶媒回収上有利であり、本発明で得られるポリウレタン樹脂溶液は、高溶媒濃度（20%を越える）でも良好な成膜性を維持している。

【0034】本発明のポリウレタン樹脂組成物は、酸化防止剤等の安定剤、滑剤、非溶剤、顔料、充填剤、帯電防止剤その他の添加剤を加えることができる。本発明の架橋性ウレタン樹脂組成物は、必ずしも、硬化触媒の添加を要するものではなく、したがって、かかる硬化触媒を、何ら添加しなくとも、良好な硬化性を有するものではあるけれども、一層、この硬化性を向上化せしめる必要のある場合には、加水分解性シリル基の加水分解用、そして、縮合用触媒たる、触媒を使用することが好ましい。

【0035】かかる触媒としては、特に代表的なもののみを例示するに留めれば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸カリウムもしくはナトリウムメチラートの如き、各種の塩基性化合物類；テトライソプロピルチタネート、テトラ*n*-ブチルチタネート、オクチル酸錫、オクチル酸鉛、オクチル酸コバルト、オクチル酸亜鉛、オクチル酸カルシウム、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、ジ*n*-ブチル錫ジアセテート、ジ*n*-ブチル錫ジオクトエート、ジ*n*-ブチル錫ジラウレートもしくはジ*n*-ブチル錫マレエートの如き、各種の含金属化合物類；または*p*-トルエンスルホン酸、トリクロル酢酸、燐酸、モノアルキル燐酸、ジアルキル燐酸、モノアルキル亜燐酸もしくはジアルキル亜燐酸の如き、各種の酸性化合物等が挙げられる。

【0036】そのほかに、本発明における架橋性ウレタン樹脂組成物においては、前記化合物（A）を含めた加水分解性シリル基を有する化合物を、必要に応じて、使用してもよい。

【0037】この種の化合物としては、例えばテトラエチルシリケートをはじめとする、各種のエチルシリケート誘導体、あるいは、イソプロピルシリケート誘導体またはメチルシリケート誘導体、さらには一般的にシランカップリング剤と称される化合物が挙げられる。また、シランカップリング剤としては具体的には、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、*N*- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、*N*- β (アミ

ノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、*N*-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0038】本発明の架橋性のウレタン樹脂組成物は、その水分により容易に架橋反応が進行し、かつ、強固な架橋硬化物を生成するので、人工皮革、合成皮革、接着剤、シーリング剤、コーティング剤、フィルム、シート等の種々の用途に使用し得る。特に接着剤用途においては優れた接着強度並びに耐久性を有するものとなり、また、人工皮革又は合成皮革の用途においては、トルエン抽出処理工程において、樹脂が溶出することがなく、極めて外観の良好な人工皮革又は合成皮革が得られる。また、本発明では、樹脂中にイソシアネート基を残存させたり、イソシアネート化合物を架橋剤として使用する必要がないので、作業時における毒性の問題を完全に回避でき、極めて安全性の良好な組成物となる他、更に架橋性は従来のものに比べ飛躍的に向上するので実用上極めて有用な組成物となる。

【0039】

【実施例】次に、本発明の実施態様を具体的な実施例で説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。尚、実施例中の部及び%は断りのない限り重量に関するものである。

【0040】〔皮膜の作成方法〕ポリウレタン樹脂溶液又は配合物を離型紙上に流延し80℃30分乾燥し厚さ約50ミクロンの皮膜を作成した。

【0041】〔鋼板との接着力の測定方法〕アセトンで脱脂した鋼板上にポリウレタン樹脂配合物をバーコーターで塗布する(6g/m²)。195℃の乾燥機で1分加熱しその後直ちに120℃の熱ロールを通して塩ビシートをラミネートする。24時間後塩ビシートの剥離強度を調べる。

【0042】〔テトラヒドロフランに対する溶解性〕上記の方法で作成したフィルムを5cm四方に切りテトラヒドロフラン100mlと共にフラスコに入れ50℃で5時間加熱し状態を観察する。

【0043】〔フィルムの引っ張り強度〕上記方法で作成したフィルムを、JIS K-6505による方法で、測定した。

【0044】〔ポリイソシアネート系架橋剤を使用した架橋方法〕ウレタン樹脂溶液100重量部に対しTDI系ポリアミン系架橋剤(大日本インキ化学工業製クリスボン NX) 10部 触媒(大日本インキ化学工業製クリスボン アクセル HM) 3部を配合し均一に混合後使用した。

【0045】〔遊離イソシアネートモノマーの検出方法〕ウレタン樹脂溶液100mgを20ccのTHFで溶解し、ブチルアミンを過剰量加え、高速液体クロマト

グラフィーで測定した。

【0046】実施例1、比較例1及び比較例2

分子量 2,000のセバチン酸/イソフタル酸/エチレングリコール/ネオペンチルグリコール系ポリエステルジオール100部、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン 3部、ジフェニルメタンジイソシアネート 49部、オクチル酸第一スズ0.05部、トルエン110部を混合して70℃において2時間反応した後、メチルエチルケトン263部、エチレングリコール8部を加えて70℃において12時間反応し、更にメタノール3部を加えて60℃において1時間反応して樹脂濃度30%、粘度7,000センチポイズのポリウレタン樹脂溶液を得た。得られた樹脂溶液の一部を*

*用いて樹脂溶液中の遊離イソシアネートモノマーの含有量を測定した。次いで、架橋触媒としてポリウレタン樹脂分に対して0.5重量%のジブチルスズジラウレート(DBTL)を添加混合し、上記の方法で鋼板に対する接着力及びテトラヒドロフランに対する溶解性を調べた。N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシランを使用しない以外は同一組成のポリウレタン樹脂を合成し比較試験を行った(比較例1)。又、比較例1に使用したポリウレタン樹脂をTDI系の架橋剤で架橋した比較試験(比較例2)を行った。

【0047】

【表1】

第1表

	実施例1	比較例1	比較例2
鋼板に対する接着力 Kg/インチ	7.6	1.2	5.2
テトラヒドロフランに対する溶解性	不溶	溶解	不溶
遊離イソシアネートモノマー含有量	検出されず。	検出されず。	樹脂溶液中に0.1%検出。

【0048】以上の結果からN-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシランを使用したポリウレタン樹脂は使用しないポリウレタン樹脂に比較して鋼板に対する接着力が強く又架橋されている為テトラヒドロフランに不溶であった。又、側鎖に加水分解性シリル基を有するポリウレタン樹脂は通常のポリウレタン樹脂とポリイソシアネート系架橋剤を使用したタイプに比較して鋼板に対する接着力が優れ、又毒性の強い遊離イソシアネートモノマーの含有量が少ない事が確認された。

【0049】実施例2、比較例3及び比較例4

分子量 2,000のポリヘキシレンアジペートジオール100部、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン 5部、ジフェニルメタンジイソシアネート36部、オクチル酸第一スズ0.04部トルエン83部を混合して70℃において2時間反応した後、メチルエチルケトン370部、1,6ヘキサングリコール8部を加えて70℃において12時間反応し、更にメタ

ノール3部を加えて60℃において1時間反応して樹脂濃度25%、粘度6,500センチポイズのポリウレタン樹脂溶液を得た。得られた樹脂溶液の一部を用いて樹脂溶液中の遊離イソシアネートモノマーの含有量を測定した。次いで、このポリウレタン樹脂溶液に架橋触媒としてポリウレタン樹脂分に対して0.5重量%のジブチルスズジラウレート(DBTL)を添加混合し上記の方法で鋼板に対する接着力及びテトラヒドロフランに対する溶解性を調べた。又N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシランを使用しない以外は同一組成のポリウレタン樹脂を合成し比較試験を行った(比較例3)。又、比較例3に使用したポリウレタン樹脂をTDI系の架橋剤で架橋した比較試験(比較例4)を行った。結果を第2表に示した。

【0050】

【表2】

第 2 表

	実施例 2	比較例 3	比較例 4
鋼板に対する接着力 Kg/インチ	6.5	1.8	5.0
テトラヒドロフランに 対する溶解性	不 溶	溶 解	不 溶
遊離イソシアネート モノマー含有量	検出され ず。	検出され ず。	樹脂溶液 中に0.1% 検出。

【0051】以上の結果からN-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルメチルジメトキシシランを使用したポリウレタン樹脂は使用しないポリウレタン樹脂に比較して鋼板に対する接着力が強く又架橋されている為テトラヒドロフランに不溶であった。又、側鎖に加水分解性シリル基を有するポリウレタン樹脂は通常のポリウレタン樹脂とポリイソシアネート系架橋剤を使用したタイプに比較して鋼板に対する接着力が優れ、又毒性の強い遊離イソシアネートモノマーの含有量が少ない事が確認された。

【0052】実施例3、比較例5及び比較例6

分子量 2,000のポリブチレンアジペートジオール100部、N-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン 5部、ジフェニルメタンジイソシアネート 49部、オクチル酸第一スズ0.05部、トルエン110部を混合して70℃において2時間反応した後、メチルエチルケトン285部、エチレングリコール 8部を加えて70℃において12時間反応し、更にメタノール3部を加えて60℃において1時間反応し、樹脂*

第 3 表

	実施例 3	比較例 5	比較例 6
フィルムの引っ張り強度 Kg/cm ²	645	408	530
テトラヒドロフランに 対する溶解性	不 溶	溶 解	不 溶
遊離イソシアネート モノマー含有量	検出され ず。	検出され ず。	樹脂溶液 中に0.1% 検出。

【0054】以上の結果からN-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルメチルジメトキシシランを使用したポリウレタン樹脂は使用しないポリウレタン樹脂に比較して引っ張り強度が高く又架橋されている為テトラヒド

*濃度30%、粘度7,000センチポイズのポリウレタン樹脂溶液を得た。得られた樹脂溶液の一部を用いて樹脂溶液中の遊離イソシアネートモノマーの含有量を測定した。次いで、このポリウレタン樹脂溶液に架橋触媒としてポリウレタン樹脂分に対して0.5重量%のジブチルスズジラウレート（DBTL）を添加混合し、上記の方法でフィルムの引っ張り強度及びテトラヒドロフランに対する溶解性を調べた。N-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルメチルジメトキシシランを使用しない以外は同一組成のポリウレタン樹脂を合成し比較試験を行った（比較例5）。又、比較例5に使用したポリウレタン樹脂をTDI系の架橋剤で架橋した比較試験（比較例6）を行った。このポリウレタン樹脂溶液から得られた皮膜の引っ張り強度とテトラヒドロフランに対する溶解性を調べた。結果を第3表に示した。

【0053】

【表3】

ロランに不溶であった。以上の結果から側鎖に加水分解性シリル基を有するポリウレタン樹脂は通常のポリウレタン樹脂とポリイソシアネート系架橋剤を使用したタイプに比較して鋼板に対する接着力が優れ、又、毒性の強い遊離イ

ソシアネートモノマーの含有量が少ない事が確認された。

【0055】実施例4

分子量 2,000のアジピン酸ノ1,4BG系ポリエステルジオール70部、分子量2000のPTMG30部、エチレングリコール 10部ジメチルホルムアミド (DMF) 394部、N-β (アミノエチル) γ-アミノプロピルトリメトキシシラン 3部を1L4つロフラスコに入れ均一に溶解する。ジフェニルメタンジイソシアネート 56部を激しく攪拌しながら投入し、70℃
10 で10時間反応させてポリウレタン溶液 (樹脂濃度30.0%, 粘度950ps/25℃) を得た。得られた樹脂溶液の一部を用いて樹脂溶液中の遊離イソシアネートモノマーの含有量を測定したが、遊離イソシアネートモノマーは全く検出されなかった。

【0056】次いで、このポリウレタン溶液に樹脂濃度が20%になる様にジメチルホルムアミドを加へ、架橋触媒としてポリウレタン樹脂分に対して0.5重量%のジブチルスズジラウレート (DBTL) を添加混合し、厚さが約1mmになる様にポリエチレンテレフタレート
20 (PET) シート上に流延した。50%のジメチルホルムアミドを含有する50℃の水溶液中に20分間浸漬して凝固させた。次いで、40℃温水中で十分に洗浄してから、100℃熱風乾燥機中で30分乾燥して多孔層シートを得た。

【0057】そのシートの表面の平滑性は良好であり、見かけ比重は0.472となり、シート断面を観察した所、均一に分散した微細気孔を有していた。更に、成膜シートを、極細繊維人工皮革作成のため施されるトルエン抽出処理として90℃のトルエンに1時間浸漬しその
30 後90℃1時間熱水で洗浄し、80℃30分間乾燥し

た。表面状態は平滑で、乾燥後の重量減少は0.5%, 面積保持率は99.5%で、熱トルエン処理して不織布を極細繊維とする人工皮革用ウレタン樹脂として優れた性能を有していた。このシートはDMFに不溶となっており架橋していることが確認できた。

【0058】比較例7

実施例4において使用したN-β (アミノエチル) γ-アミノプロピルトリメトキシシランの代わりにエチレングリコール 1部を使用し、実施例1において使用した架橋触媒DBTDLを使用しないこと以外は実施例1と同様に合成しポリウレタン溶液 (樹脂濃度30.0%, 粘度950ps/25℃) を得た。このポリウレタン溶液を実施例1と同様に湿式成膜し、見かけ比重は0.475の表面の平滑性の良好な多孔層シートを得た。又実施例1と同様に耐熱トルエン試験を行った結果、架橋されていない為、重量減少は5.5%と大きく、面積保持率は96.5%で、表面常態が悪くなっており、熱トルエン処理して不織布を極細繊維とする人工皮革用には使用できないものであった。このシートはDMFに可溶であ
20 った。

【0059】

【発明の効果】本発明によれば、使用時に有害なイソシアネート化合物を揮散させることなく、優れた湿式架橋性を発現するウレタン樹脂、並びに、作業者の安全性に優れ、かつ、強固な架橋硬化物が得られる架橋性ウレタン樹脂組成物を提供できる。

【0060】特に、本発明の組成物は、架橋硬化性が極めて良好で、硬化物の強度、接着力、耐久性、耐溶剤性に優れるため、人工皮革、合成皮革、接着剤、シーリング剤、コーティング剤、フィルム、シート等の用途において極めて有用である。